

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2.135.740

(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national 71.14862

(A utiliser pour les paiements d'annuités
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'INPI)

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②2 Date de dépôt 26 avril 1971, à 17 h.
Date de la décision de délivrance..... 27 novembre 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 22-12-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 149/00//A 01 n 5/00, 17/00; C 07 c 147/00.

⑦1 Déposant : Société dite : ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY. Constituée
selon les lois de l'État de Delaware, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

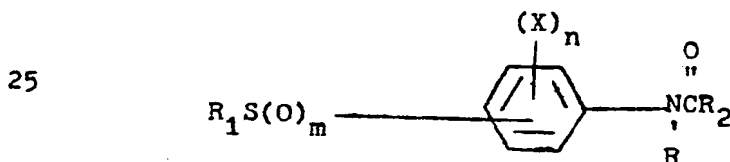
⑤4 S-aryl-arylamides et leurs applications¹

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

BEST AVAILABLE COPY

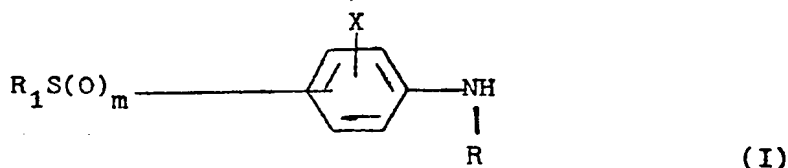
- On connaît un certain nombre d'amides halogénés qui sont des herbicides efficaces. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 020 147 décrit l'utilisation comme herbicide du N-(3chloro-4-méthylphényl)-2-méthylpentanamide, le brevet de la République Fédérale d'Allemagne 1 039 779 décrit le N-(3,4-dichlorophényl)-propionamide, produit très connu comme herbicide sous l'appellation "Stam" et on connaît aussi, d'après le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 306 727, le N-(3,4-dichlorophényl)-cyclopropane-carboxamide.
- Toutefois, il n'était pas connu jusqu'ici que des arylmercapto-anilides comme par exemple des N-(4-arylmercapto) anilides, qui sont parmi les composés préférés selon la présente invention, étaient des herbicides très actifs, en particulier comme herbicides de post-émergence, c'est-à-dire à utiliser après la levée des plantes cultivées.
- Cette invention concerne de nouveaux S-aryl-arylamides et leur utilisation comme produits antiparasitaires, plus particulièrement des dérivés de S-aryl-anilines ou anilides et leur utilisation de préférence comme herbicide.
- D'une manière générale, les S-aryl-arylamides selon la présente invention sont représentés par la formule générale :



- dans laquelle R_1 représente un radical arylique pouvant avoir de 6 à 10 atomes de carbone ou bien un hétérocycle pentagonal ou hexagonal pouvant avoir de 1 à 3 atomes d'azote dans le cycle ou encore un radical arylique ayant de 6 à 14 atomes de carbone et un ou plusieurs des substituants suivants, qui sont situés en des positions quelconques du ou des noyaux aromatiques : halogènes, groupes cyano, nitro, amino, monoalkylamino de C_1 à C_6 , dialkylamino de C_2 à C_8 , alkylamido de C_2 à C_8 , alcoxy de C_1 à C_6 , aryloxy, thioalkyles, thio-aryles, dialkylsulfamoyles, alcényles de C_2 à C_4 , mono et poly-haloalcényles de C_2 à C_4 etc..., le symbole X désigne un atome d'halogène, un radical alkyle ou alcoxy de C_1 à C_6 , un radical mono-ou po-

lyhaloalkyle de C_1 à C_6 , un radical amino ou un radical mono-alkylamino de C_1 à C_6 , dialkylamino de C_2 à C_8 , nitro, cyano, etc..., m est un nombre de 0 à 2 et n un nombre de 0 à 4, R représente l'hydrogène, un radical hydrocarboné de C_1 à C_3 ou un radical alcoxy de C_1 à C_6 , etc.. et R_2 représente l'hydrogène ou bien un radical cycloalkyle de C_3 à C_6 ou un radical hydrocarboné de C_1 à C_6 pouvant porter facultativement des atomes d'halogènes ou des groupes hydroxy, alcoxy, thioalkyles, etc...

Ces S-aryl-arylamides peuvent être préparés par un certain nombre de méthodes habituelles différentes. Par exemple, une de ces méthodes, qui est appelée ci-après méthode A, consiste à faire réagir des aryl-thioanilines de formule générale



avec des anhydrides de formule



avec ou sans catalyseur, le catalyseur pouvant être par exemple la pyridine, et en présence ou non d'un solvant.

Les S-aryl arylamides selon l'invention peuvent aussi être préparés par une autre méthode, appelée ci-après méthode B, selon laquelle on fait réagir des aryl-thioanilines ci-dessus (I) avec un halogénure d'acide de formule



dans laquelle Hal désigne un atome de chlore ou de brome, de préférence de chlore, la réaction étant exécutée au sein d'un solvant inerte en présence d'un accepteur d'acide tel qu'une base organique ou minérale.

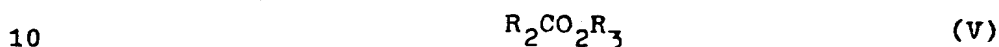
Une autre méthode de préparation (méthode C) consiste à faire réagir une aryl-thioaniline (I) ci-dessus avec un acide

de formule



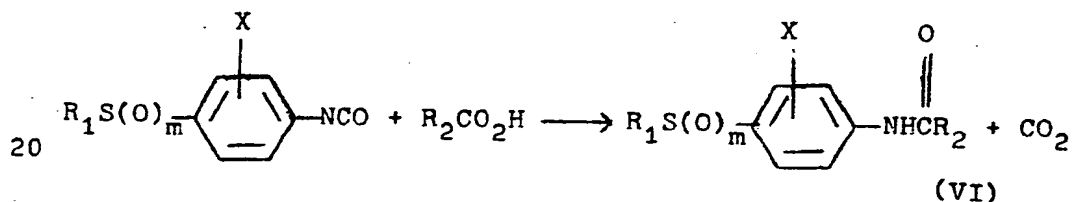
en présence d'un catalyseur tel que du zinc métallique en gre-
5 maille.

Dans une quatrième méthode de préparation, (méthode D), on fait réagir une aryl-thioaniline (I) avec un ester de formule



dans laquelle R_3 représente un radical alkylique inférieur ou un radical arylique.

Enfin, dans une cinquième méthode (méthode E), on fait réagir des isocyanates dérivant des aryl-thioanilines (I)
15 avec des acides carboxyliques, suivant le schéma réactionnel ci-dessous :



Des exemples de réactifs pouvant être utilisés dans la méthode A sont :

25 (a) la 4-(phénylthio)-3-chloro-aniline, avec l'un quelconque des anhydrides suivants donnés à titre d'exemples : anhydrides propionique, acétique, 2-méthyl-pentanoïque, cyclopropane-carboxylique, méthacrylique, isobutyrique etc...

(b) la 4-(p-chlorophénylthio)-3-chloro-aniline, avec l'un quelconque des anhydrides indiqués en (a) ci-dessus,
30

(c) la 4-(3',4'-dichlorophénylthio)-3-chloro-aniline avec l'un quelconque des anhydrides indiqués en (a),

(d) la 4-(p-bromophénylthio)-3-chloro-aniline avec l'un quelconque des anhydrides indiqués en (a) et

35 (e) la 4-(p-chlorophénylthio)-3-méthyl-aniline avec l'un quelconque des anhydrides indiqués en (a).

Comme il a été dit, la réaction, dans la méthode A, peut être exécutée avec ou sans solvant inerte (solvant organique). Le solvant organique inerte peut être un hydrocarbure comme la ligroïne, le benzène, le toluène etc..., un éther com-
40 me le dioxanne, un hydrocarbure chloré tel que le chlorobenzène-

ne, le tétrachlorure de carbone, le perchloréthylène etc.

On peut utiliser comme catalyseur quelques gouttes d'une amine tertiaire comme la pyridine.

On peut utiliser l'anhydride comme solvant, dont on
5 récupère l'excès pour une utilisation ultérieure, mais il est en général préférable d'opérer avec des proportions équimolaires des deux réactifs.

La température de réaction peut varier entre des limites étendues, c'est-à-dire d'environ 0°C jusqu'au point
10 d'ébullition du solvant (environ 150°C).

Les réactifs qui sont utilisés dans la méthode B sont les arylthio-anilines (I) et les chlorures d'acides (III).

Des exemples de réactifs pour cette méthode B sont :

(a) la 4-(phénylthio)-3-chloro-aniline avec l'un quel-
15 conque des chlorures d'acides suivants : chlorures d'acétyle, de propionyle, d'isobutyryle, de méthacryle, de 2-méthyl-pentanoyle, de fluoro-acétyle, de l'acide cyclopropane-carboxylique etc.

(b) la 4-(p-chlorophénylthio)-3-chloro-aniline avec
20 l'un quelconque des chlorures d'acides indiqués en (a).

(c) la 4-(3',4'-dichlorophénylthio)-3-chloro-aniline avec l'un quelconque des chlorures d'acides indiqués en (a).

(d) la 4-(p-bromophénylthio)-3-chloro-aniline avec
25 l'un quelconque des chlorures d'acides indiqués en (a).

(e) la 4-(p-chlorophénylthio)-3-méthyl-aniline avec
30 l'un quelconque des chlorures d'acides indiqués en (a).

Des rapports équimolaires des réactifs sont souhaitables pour exécuter la réaction de la méthode B et on peut utiliser comme solvants des solvants usuels tels que par exemple
35 des hydrocarbures comme la ligroïne, le benzène, le toluène etc., des éthers comme l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane, etc. des hydrocarbures chlorés tels que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le perchloréthylène etc., et, comme accepteurs d'acides, on peut choisir des bases organiques comme la pyridine, la triéthylamine etc. ou bien des bases minérales
40 comme le carbonate de sodium ou de potassium. De plus, il

est aussi possible d'utiliser comme solvant une base organique telle que la pyridine.

Des exemples représentatifs de réactifs pouvant être utilisés dans la méthode C, sont la 4-(phénylthio)-chloro-aniline, la 4-(p-chloro-phénylthio)-3-chloro-aniline, la 4-(p-bromo-phénylthio)-3-chloro-aniline, la 4-(3',4'-dichloro-phénylthio)-3-chloro-aniline, la 4-(p-chloro-phénylthio)-3-méthylaniline, etc., avec l'un quelconque des acides suivants qui sont cités à titre d'exemples : acides propionique, 2-méthylpentanoïque, cyclopropane-carboxylique, méthacrylique etc.

Dans cette méthode on peut opérer avec des proportions équimolaires de l'aniline et de l'acide mais il est avantageux de choisir un rapport molaire de l'aniline à l'acide, de 1 à 2. Il est aussi préférable d'ajouter un peu de zinc comme catalyseur et de plus, des solvants tels que le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène etc., sont appropriés pour exécuter cette réaction, avec un temps de reflux de 30 minutes à 24 heures, de préférence de 2 à 6 heures.

Des exemples représentatifs des réactifs qui sont utilisés dans la méthode D sont :

la 4-(phénylthio)-3-chloro-aniline, la 4-(p-chlorophénylthio)-3-chloro-aniline, la 4-(3',4'-dichloro-phénylthio)-3-chloro-aniline, la 4-(p-bromophénylthio)-3-chloro-aniline, la 4-(p-chlorophénylthio)-3-méthylaniline, etc., avec l'un quelconque des esters suivants qui sont indiqués à titre d'exemples : propionate de méthyle, méthacrylate de méthyle, isobutyrate de méthyle, 2-méthyl-pentanoate de méthyle, cyclopropane-carboxylate de méthyle etc.

Dans la méthode D, la réaction peut être effectuée par un chauffage au reflux de proportions équimolaires des réactifs au sein d'un solvant organique inerte comme le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le xylène etc. Toutefois, on peut aussi utiliser l'ester comme solvant et chauffer le mélange au reflux jusqu'à ce qu'une mole de l'alcool soit séparée des produits.

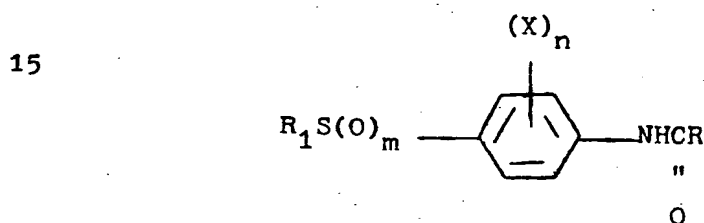
Des exemples typiques de réactifs pouvant être utilisés dans la méthode E sont :

l'isocyanate de 4-(phénylthio)-3-chlorophényle, l'isocyanate de 4-(p-chlorophénylthio)-3-chlorophényle, l'isocyanate de 4-(3',4'-dichlorophénylthio)-3-chlorophényle, l'isocyanate

te de 4-(p-bromophénylthio)-3-chlorophényle, l'isocyanate de 4-(p-chlorophénylthio)-3-méthyl-phényle etc., avec l'un quelconque des acides suivants qui sont donnés à titre d'exemples : acides propionique, 2-méthyl-pentanoïque, fluoroacétique, cyclopropane-carboxylique, etc.

Dans la méthode E, on effectue la réaction en chauffant les réactifs au reflux dans un solvant inerte à haut point d'ébullition tel que le toluène, le xylène, le chlorobenzène ou le dichlorobenzène par exemple, jusqu'à ce que dégagement de gaz carbonique soit terminé.

Les S-aryl-arylamides selon l'invention auxquels on donne la préférence sont caractérisés par la formule :



20 dans laquelle

I. R_1 représente un radical aryle pouvant avoir de 6 à 10 atomes de carbone, sans substituants, comme le radical phényle, naphtyle, etc., un radical aryle de C_6 à C_{14} , substitué, tel que le radical phényle ou naphtyle etc., dont les substituants peuvent comprendre un ou plusieurs des substituants suivants : halogènes, groupes alcoxy de C_1 à C_3 tels que les groupes méthoxy, n-propoxy et isopropoxy, des groupes cyano, nitro, amino, alkylamido de C_2 à C_6 , par exemple depuis le groupe éthylamino jusqu'au groupe hexylamido, des groupes alcényles de C_2 à C_4 , par exemple depuis le groupe éthényle jusqu'au groupe butényle, des groupes mono- et poly-halo-alcényles de C_2 à C_4 , par exemple fluoro-éthényles, chloro-éthényles, trifluoro-propényles, dibromo-butényles, etc..

II. X représente un ou plusieurs des éléments suivants ou de leurs combinaisons : halogènes comme le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le chlore, groupes alkyles de C_1 à C_6 , par exemple depuis le groupe méthyle jusqu'au groupe hexyle, groupes alcoxy de C_1 à C_6 , par exemple depuis le groupe méthoxy jusqu'au groupe éthoxy, groupes mono- et poly-halo-alkyles de C_1 à C_6 , par exemple les groupes méthyle à he-

xyle mono-, di- et tri-fluorochlorés, -bromés et -iodés, groupes amino, nitro, cyano, etc...

III. n est un nombre de 0 à 2,

IV. m est un nombre de 0 à 2 et

5 V. R représente l'hydrogène ou bien un radical cyclo-alkyle de C_3 à C_6 ou un radical hydrocarboné de C_1 à C_6 , portant facultativement des halogènes, des groupes hydroxy, alcoxy, thioalkyles, etc...

Des exemples typiques non limitatifs de S-aryl-arylamides selon l'invention auxquels on donne la préférence, qui sont compris par la formule générale donnée au début, sont les suivants :

N-propionyl-(halophénylmercapto)anilines, N-propionyl (cyanophénylmercapto) aniline, N-propionyl-(nitrophénylmercapto) aniline, N-propionyl-(aminophénylmercapto)- aniline, N-propionyl-(aminophénylmercapto) aniline ; N-propionyl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-propionyl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-propionyl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-méthacryl-(halophénylmercapto) anilines, N-méthacryl-(cyanophénylmercapto) aniline, N-méthacryl-(nitrophénylmercapto) aniline, N-méthacryl-(aminophénylmercapto) aniline, N-méthacryl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-méthacryl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-méthacryl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-2-méthylpentanoyl-(halophénylmercapto) anilines, N-2-méthylpentanoyl-(cyanophénylmercapto) aniline, N-2-méthylpentanoyl-(nitrophénylmercapto) aniline, N-2-méthylpentanoyl-(aminophénylmercapto) aniline, N-2-méthylpentanoyl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-2-méthylpentanoyl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-2-méthylpentanoyl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-cyclopropionyl-(halophénylmercapto) anilines, N-cyclopropionyl-(cyanophénylmercapto) aniline, N-cyclopropionyl-(nitrophénylmercapto) aniline, N-cyclopropionyl-(aminophénylmercapto) aniline, N-cyclopropionyl-(perhalo-alkylphénylmercapto) aniline, N-cyclopropionyl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-cyclopropionyl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-alkyl-(halophénylmercapto) anilines, N-alkyl-(cyanophénylmercapto) anilines, N-alkyl-(nitrophénylmercapto) anilines, N-alkyl-(aminophénylmercapto) anilines, N-alkyl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-alkyl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-alkyl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-propionyl-(ha-

lophénylmercapto) anilines, N-propionyl-(cyanophénylmercapto) aniline, N-propionyl-(nitrophénylmercapto) aniline, N-propionyl(aminophénylmercapto) aniline, N-propionyl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-propionyl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-propionyl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-méthacryl-(halophénylmercapto) anilines, N-méthacryl-(cyanophénylmercapto)-aniline, N-méthacryl(nitrophénylmercapto)aniline, N-méthacryl-(aminophénylmercapto) aniline, N-méthacryl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-méthacryl-(alkylphénylmercapto)anilines, N-méthacryl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-2-méthyl-pentanoyl-(halophénylmercapto) anilines, N-2-méthyl-pentanoyl-(cyanophénylmercapto) aniline, N-2-méthyl-pentanoyl-(nitrophénylmercapto)-aniline, N-2-méthyl-pentanoyl-(aminophénylmercapto)aniline, N-2-méthyl-pentanoyl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-2-méthyl-pentanoyl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-2-méthyl-pentanoyl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-cyclopropionyl(halophénylmercapto) anilines, N-cyclopropionyl-(cyanophénylmercapto) aniline, N-cyclopropionyl -(nitrophénylmercapto) aniline, N-cyclopropionyl-(aminophénylmercapto)aniline, N-cyclopropionyl-(perhalophénylmercapto) anilines, N-cyclopropionyl-(alkylphénylmercapto)- anilines, N-cyclopropionyl-(carbalcoxyphénylmercapto) anilines, N-alkyl-(halophénylmercapto) anilines, N-alkyl-(cyanophénylmercapto) anilines, N-alkyl-(nitrophénylmercapto)-anilines, N-alkyl-(aminophénylmercapto) anilines, N-alkyl-(perhalo-alkylphénylmercapto) anilines, N-alkyl-(alkylphénylmercapto) anilines, N-alkyl-(carbalcoxy-phénylmercapto) anilines.

Tous les corps qui viennent d'être cités en particulier à titre d'exemples des produits selon l'invention peuvent naturellement porter un ou plusieurs des substituants qui ont été précédemment définis en ce qui concerne R, R₁, X, S, SO et SO₂. Par exemple, les parties alkyle, propionyle, méthacryle, 2-méthyl-pentanoyle, cyclopropionyle et aniline peuvent porter un ou plusieurs des groupes précédemment définis à titre d'exemples par R, R₁, X, S, SO ou SO₂.

Des exemples rerpésentatifs non limitatifs des composés selon l'invention préférés précédents sont par exemple les suivants : N-propionyl-, N-méthacryl-, N-2-méthyl-pentanoyl- et N-cyclopropionyl-(3-chloro, 4-phényl-ou subst.-phénylmercapto) anilines, -(3-bromo, 4-phényl-ou subst.-phénylmercapto) ani-

lines, -(3-cyano, 4-phényl-ou subst.-phénylmercapto) anilines, -(3-nitro, 4-phényl-ou subst.-phénylmercapto)anilines, -(3-amino, 4-phényl-ou subst.-phénylmercapto) anilines, -(3-perhalo-alkyl, 4-phényl-ou subst.-phénylmercapto)anilines et -(3-carbalcoxy, 4-phényl-ou subst. phénylmercapto) anilines.

Les composés selon l'invention qui sont particulièrement intéressants comprennent la N-propionyl-(3-chloro, 4-phénylthio) aniline, les N-propionyl-(3-chloro, 4-subst.-phénylthio) anilines, la N-propionyl-(3-chloro, 4-(3',4'-dichlorophénylthio) aniline, la N-propionyl-(3-chloro, 4-phénylsulfonyl) aniline, les N-propionyl-(3-chloro, 4-subst.-phénylsulfonyl) anilines, la N-méthacryl-(3-chloro, 4-phénylthio) aniline, les N-méthacryl-(3-chloro, 4 subst.-phénylthio) anilines, la N-méthacryl-(3-chloro, 4-phénylsulfonyl) aniline, les N-méthacryl-(3-chloro, 4-subst.-phénylsulfényl) anilines et les N-cyclopropionyl- et N-2-méthyl-pentanoyl-(3-chloro, 4 phénylthio) anilines, -(3-chloro, 4-subst.-phénylthio) anilines et -(3-chloro, 4-subst.-phénylsulfonyl) anilines. L'expression "4-subst.-phényl..." désigne naturellement un radical phénylique substitué occupant la position 4 du noyau de l'aniline.

Bien que cette invention ne soit limitée par aucune théorie particulière, on pense cependant que la présence d'un atome de chlore à la position 3 et/ou d'un groupe phénylmercapto à la position 4 ont tendance à conférer à ces produits une activité herbicide accrue.

Comme il a été dit au début, les S-aryl-arylamides selon la présente invention sont intéressants comme produits anti-parasitaires, plus particulièrement comme agents herbicides et lorsqu'ils sont utilisés comme herbicides, il sont de préférence associés avec un véhicule ou un diluant approprié ou avec une combinaison des deux.

Le terme "véhicule" ou "diluant" désigne ici une matière, qui peut être minérale ou organique et synthétique ou d'origine naturelle, avec laquelle on mélange l'ingrédient actif pour faciliter son stockage, son transport, sa manipulation et son application sur les plantes à traiter. Le véhicule est de préférence biologiquement et chimiquement inactif et il peut être solide ou fluide. Dans le cas de véhicules solides, ceux-ci sont de préférence pulvérulents, granulaires ou en pastilles mais on peut tout aussi bien choisir d'autres formes et

dimensions. De tels véhicules solides peuvent être des matières minérales naturelles, qui peuvent être soumises à des opérations de broyage, tamisage, purification et/ou autres traitements, par exemple le gypse, la tripolite, la terre de diatomées, des silicates minéraux comme le mica, la vermiculite, le talc et la pyrophyllite, des argiles des groupes de la montmorillonite, de la caolinite et de l'attapulgitite, de la chaux calcique ou magnésienne, de la calcite ou de la dolomie, etc. On peut aussi utiliser des véhicules synthétiques, par exemple des oxydes de silice hydratés synthétiques et des silicates de calcium synthétiques, de nombreux produits de ce type se trouvant dans le commerce. Le véhicule peut encore être un corps élémentaire comme le soufre ou le carbone, de préférence du charbon actif. Si le véhicule a une activité catalytique propre telle qu'il décomposerait l'ingrédient actif, il est avantageux d'ajouter un agent stabilisant, par exemple un polyglycol comme le diéthylène glycol, pour supprimer cette activité préjudiciable et empêcher ainsi une décomposition éventuelle des S-aryl-arylamides.

Dans certains buts on peut choisir un véhicule résineux ou cireux, de préférence une matière qui soit soluble dans un solvant ou bien thermoplastique, y compris des matières fusibles. Des exemples de ces véhicules sont des résines naturelles ou synthétiques comme la résine de coumarone, la colophane, le copal, le shellac, le dammar, le chlorure de polyvinyle, les polymères et copolymères du styrène, un polychlorophénol solide tel que celui qui est vendu sous le nom de marque "Aroclor", un bitume, une asphalte, une cire, par exemple de la cire d'abeille ou une cire minérale comme la cire de paraffine ou la cire de lignite ou encore une cire minérale chlorée ou une cire microcristalline, par exemple celles qui sont vendues sous le nom de marque "Mikrovan Wax". Les compositions qui comprennent de tels véhicules résineux ou cireux sont de préférence à l'état granulaire ou en pastilles.

Des véhicules fluides peuvent être des liquides comme par exemple l'eau ou bien des fluides organiques, y compris des matières liquéfiées, qui sont gazeuses ou à l'état de vapeur dans les conditions normales, ou bien des matières gazeuses ou à l'état de vapeur, et ils peuvent dissoudre ou non la matière active. Des véhicules liquides particulièrement appropriés sont

par exemple les huiles de pétrole à pulvériser pour l'horticulture qui distillent entre 135 et 300°C environ ou bien entre 300 et 550°C environ et qui ont un résidu non susceptible de sulfonation d'au moins 75% environ et de préférence d'au moins 90% environ, ou encore des mélanges de ces deux types d'huiles.

Pour l'application comme herbicides sur les sols, le véhicule doit être de préférence un véhicule inerte granulaire, par exemple en grains de 0,3 à 0,7 mm ou bien il peut être aussi un fertilisant simple ou composé qui peut être solide, de préférence granulaire ou en pastilles, ou encore liquide, par exemple une solution aqueuse dans laquelle le produit toxique est mis en suspension ou émulsionné.

Le véhicule peut être mélangé avec la matière active au cours de la fabrication de celle-ci ou bien à un stade ultérieur quelconque, ceci en toutes proportions, suivant la nature du véhicule. On peut en outre utiliser un ou plusieurs véhicules associés.

Les compositions selon l'invention peuvent être des concentrés pouvant être stockés ou transportés facilement et qui contiennent par exemple de 5 à 90% en poids environ de la matière active, de préférence de 20 à 80% environ. Ces concentrés peuvent être dilués à une concentration propre à l'application avec le même véhicule ou avec un véhicule différent.

Les présentes compositions peuvent aussi être des produits dilués prêts à l'emploi. Des teneurs en matière active d'environ 0,1 à 10% en poids sont en général satisfaisantes mais on peut appliquer, si cela est nécessaire, des produits à plus faible ou plus forte concentration.

Les compositions selon l'invention peuvent encore être préparées sous forme de poudres mouillables (poudres pour bouillies à pulvériser) qui comprennent une proportion prépondérante de la matière active mélangée avec un dispersant, c'est-à-dire un agent défloculant ou de suspension, et, si l'on veut, avec un véhicule solide finement divisé et/ou un agent mouillant. La matière active peut être à l'état granulaire ou bien adsorbée sur le véhicule et elle constituera de préférence au moins 10% environ, mieux encore au moins 25% environ, du poids de la composition. La concentration de l'agent dispersant doit être en général de 0,5 à 5% environ du poids total de la compo-

sition mais cette concentration peut être aussi plus forte ou plus faible.

L'agent dispersant peut être constitué par toute substance ayant des propriétés dispersantes marquées, c'est-à-dire des propriétés défloculantes ou de mise en suspension, qui sont distinctes des propriétés mouillantes, bien que ces substances puissent aussi avoir tout aussi bien des propriétés mouillantes.

L'agent dispersant peut être un colloïde protecteur comme la gélatine, la glu, la caséine, une gomme ou encore une matière polymère synthétique comme l'alcool polyvinylique ou la méthyl cellulose. De préférence toutefois, les dispersants utilisés sont des sels de sodium ou de calcium d'acides sulfoniques à haut poids moléculaire, par exemple d'acides lignine-sulfoniques provenant de liqueurs sulfitiques résiduelles du traitement de la cellulose. Conviennent aussi les sels de calcium ou de sodium d'acides aryl-sulfoniques condensés, par exemple les produits connus sous la désignation "Tamol 731".

Les agents mouillants utilisés peuvent être des surfactifs du type non-ionique, par exemple les produits de condensation d'acides gras ayant au moins 12 et de préférence de 16 à 20 atomes de carbone, ou bien de l'acide abiétique ou d'acides naphthéniques obtenus dans le raffinage de fractions d'huiles lubrifiantes des pétroles, avec des oxydes d'alkylènes comme l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène ou avec ces deux oxydes à la fois, par exemple le produit de condensation de l'acide oléique et de l'oxyde d'éthylène ayant de 6 à 15 motifs d'oxyde d'éthylène environ par molécule. On peut aussi utiliser d'autres agents mouillants non-ioniques comme les polymères d'oxydes de polyalkylènes, qui sont vendus dans le commerce sous le nom "Pluronic", ainsi que des esters partiels des acides ci-dessus et de polyalcools comme le glycérol, le polyglycérol, le sorbitol ou le mannitol.

Des agents mouillants anioniques appropriés sont par exemple les sels de métaux alcalins, de préférence les sels sodiques, d'esters de l'acide sulfurique ou bien d'acides sulfoniques ayant au moins 10 atomes de carbone dans leur molécule, par exemple les sulfates de sodium et d'alkyles secondaires, le sel sodique de sulfosuccinates de dialkyles que l'on trouve dans le commerce sous le nom de marque "Aerosol", les

sels sodiques de l'huile de ricin sulfonée et le dodécyl-benzène sulfonate de sodium. La poudre pour bouillie doit de préférence être broyée à une dimension moyenne des grains d'environ 2 à 20 microns.

5 Les produits granulés ou en pastilles qui comprennent un véhicule approprié auquel est incorporé l'ingrédient actif font également partie de l'invention. On peut préparer ces produits en imprégnant un véhicule granulaire avec une solution de l'ingrédient actif ou bien en granulant un mélange d'un
10 véhicule finement divisé et de l'ingrédient actif. Le véhicule utilisé peut consister ou contenir un fertilisant ou un mélange de fertilisants (engrais), par exemple un superphosphate.

Les produits conformes à l'invention peuvent encore
15 être préparés sous forme de solutions de la matière active dans un solvant organique ou dans un mélange de solvants comme par exemple des alcools, des cétones, en particulier l'acétone.

Les présents produits peuvent encore être préparés
20 sous forme de concentrés émulsionnables, qui sont des solutions ou des dispersions concentrées de la matière active dans un liquide organique, de préférence un liquide insoluble dans l'eau, contenant un agent émulsionnant. Ces concentrés peuvent aussi contenir une certaine proportion d'eau, par exemple
25 jusqu'à 50% environ du volume de la composition totale, pour faciliter une dilution ultérieure à l'eau. Des liquides organiques appropriés sont par exemple les fractions d'hydrocarbures de pétrole qui ont été précédemment indiquées.

L'agent émulsionnant peut être du type donnant des
30 émulsions eau-dans-l'huile, qui conviennent pour l'application de faibles volumes par pulvérisation, ou bien du type donnant des émulsions huile-dans-l'eau, ce qui permet d'obtenir des concentrés pouvant être dilués avec des volumes d'eau relativement importants pour l'application de grands volumes par pul-
35 vérisation ou avec d'assez faibles volumes d'eau pour la pulvérisation de faibles volumes. Dans de telles émulsions, l'ingrédient actif se trouve de préférence dans une phase non aqueuse.

La présente invention est décrite plus en détail dans
40 les exemples qui sont donnés ci-après mais ceux-ci n'en limi-

tent nullement la portée générale, que ce soit en ce qui concerne les réactifs utilisés, les températures particulières, les temps de séjour, les méthodes de séparation et autres conditions opératoires etc..., ou bien les doses employées, les 5 temps d'exposition, les plantes traitées etc..., dans la préparation et l'utilisation des composés actifs et des présentes compositions.

Dans ces exemples, un certain nombre de S-aryl-arylamides conformes à l'invention ont été préparés à partir des 10 arylamines correspondantes, qui dérivent elles-mêmes de divers précurseurs nitrés et sulféniques, dont l'atome de soufre est oxydé en groupe sulfone SO_2 et le groupe nitro est réduit en groupe amino correspondant.

EXEMPLE 1

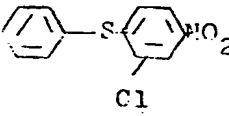
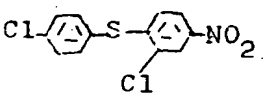
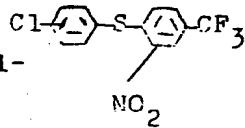
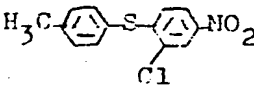
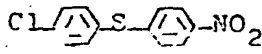
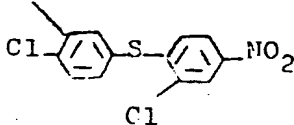
15 Dans cet exemple est décrit un mode opératoire de laboratoire pour la préparation d'un progéniteur nitré contenant du soufre, un arylthionitrobenzène.

Préparation d'arylthionitrobenzène.

20 On prépare une solution de 3,4-dichloro-1-nitrobenzène dans 1,2 litre de p-dioxanne dans un ballon de 5 litres à quatre cols équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. A la solution, on ajoute 289 g de p-chlorothiophénol et 84 g d'hydroxyde de sodium dans 800 ml d'eau et 500 ml d'éthanol, à vitesse élevée. La réaction est exothermique et la température monte à 50°C. En quelques minutes le produit commence à se séparer. On chauffe au reflux le mélange pendant 30 minutes, on 25 laisse refroidir à température ambiante et l'on dilue avec 2 litres d'eau. On sépare le produit solide par filtration, on le lave convenablement avec de l'eau et on le sèche à l'air. 30 Le rendement en produit pratiquement pur est de 98% et le produit a un point de fusion de 121-122°C. L'arylthionitrobenzène obtenu peut être recristallisé dans un solvant organique approprié, avec des rendements en général de 90 à 100%. 35

Dans le tableau suivant (Tableau I) sont donnés des composés préparés de cette façon.

TABLEAU I

Thiophénol	Nitrobenzène	Produit	F, °C
Thiophénol	3,4-dichloro-nitrobenzène		111-112°
5 p-chlorothiophénol	3,4-dichloro-nitrobenzène		122-123°
10 p-chlorothiophénol	4-chloro-3-nitro-1-trifluorométhylbenzène		107-108°
p-toluèthioliol	3,4-dichloronitrobenzène		120-121°
15 p-chlorothiophénol	4-bromonitrobenzène		83-84°
3,4-dichlorobenzène-thiol	3,4-dichloronitrobenzène		129-130°

EXEMPLE 2

25 Dans cet exemple, les arylthionitrobenzènes préparés à l'exemple 1 sont soumis à une oxydation pour transformer les sulfures en sulfones. Un mode opératoire expérimental est décrit ci-dessous pour la préparation particulière du 4-phénylsulfonyl-3-chloro-nitrobenzène

30 Préparation de 4-phénylsulfonyl-3-chloronitrobenzène

On chauffe une suspension sous agitation de 43,1 g de 4-phényl-thio-3-chloronitrobenzène dans 250 ml d'acide acétique glacial à une température de 60°C, puis l'on ajoute une solution de 40 g de permanganate de potassium dans 450 ml d'eau par portions, à une vitesse telle que la température de réaction soit maintenue à 70°C sous chauffage externe. On agite le mélange pendant 1 heure, on ajoute du bisulfite de sodium pour décomposer les agents oxydants et l'on ajoute au mélange 40 2 kg de glace pillée. On recueille le produit solide blanc, on

le lave à l'eau et on le sèche à l'air. Le rendement en produit est de 40,5 g soit 84%. Le point de fusion du produit obtenu est de 141-143°C.

On peut oxyder d'autres sulfures par le même procédé ou avec un excès de peroxyde d'hydrogène à 30%.

EXEMPLE 3

On effectue dans cet exemple la réduction du groupe nitro de la sulfone précédemment préparée à l'exemple 2 ou du sulfure de l'exemple 1. Pour illustrer cette réduction, on décrit la préparation de la 4-chlorophényl-thio-3-chloroaniline.

Préparation de 4-chlorophényl-thio-3-chloroaniline.

A une suspension sous agitation de (1) 400 g de 4-chlorophénylthio-3-chloronitrobenzène, (2) 800 g de fer en poudre et (3) 2 litres d'eau à 50°C, on ajoute goutte à goutte 50 ml d'acide chlorhydrique concentré. Quand la réaction se calme, on soumet le mélange à un reflux pendant 2,5 heures, on refroidit et l'on traite avec 45 g de bicarbonate de sodium, puis on filtre. On extrait le solide avec 1,6 l de benzène bouillant en quatre portions.

On filtre les solutions benzéniques rassemblées et l'on élimine le benzène sous pression réduite. On lave le solide résultant avec 500 ml d'éther de pétrole. On obtient 329 g de produit (rendement de 91,4%) ayant un point de fusion de 70-71°C.

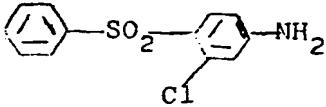
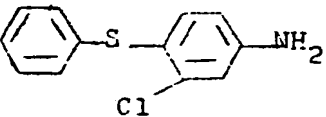
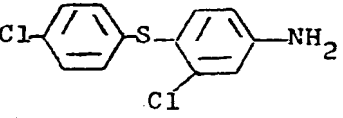
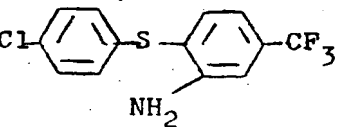
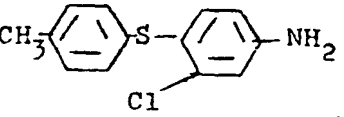
On peut également réduire les composés nitro aisément, à l'aide d'acide acétique et de fer, d'acide acétique et de zinc ou d'acide chlorhydrique et d'étain ou catalytiquement de manière habituelle.

Le tableau II ci-dessous donne une liste de composés ainsi préparés.

TABEAU II

35	Anilines	F °C
		60-61°
		102-103°
40		

TABLEAU II (suite)

Anilines		F °C
5		171-173°C
		54-56°
10		70-71°
15		51-52°
20		59-60°

EXEMPLE 4

A partir de l'amine aromatique obtenue on peut préparer un certain nombre de thio-arylamides selon l'invention en accord avec les synthèses suivantes, qui donnent la préparation de N-[4-(p-chlorophénylthio)-phényl]-7 propionamide et de N-[4-(p-phénylsulfonyl)-3-chlorophényl]-7-2-méthyl pentamide.

Préparation de N-[4-(p-chlorophénylthio)-phényl]-7 propionamide.

On chauffe au reflux pendant 2,5 heures un mélange sous agitation de 9,5 grammes de p-chlorophénylthioaniline, 5,5 g d'acide propionique, 150 ml de benzène et quelques gouttes de pyridine. On dilue le mélange avec de l'éther de pétrole jusqu'à apparition d'une turbidité, et on laisse le mélange au repos. Le solide obtenu est recueilli et séché. On obtient 11 g de produit (rendement de 93%) ayant un point de fusion de 145-146°C.

Préparation de N-[4(p-phénylsulfonyl)-3-chlorophényl]-7-2-méthyl pentamide.

A une solution sous agitation de 8 g de 4-phénylsulfonyl-3-chloroaniline dans 100 ml de pyridine, on ajoute goutte à

goutte 5,5 g de chlorure de 2-méthylpentanoyle. On chauffe le mélange à 75-80°C pendant 3 heures, on refroidit à température ambiante et l'on verse dans une solution de 170 g d'acide chlorhydrique concentré dans 700 ml d'eau. On reprend dans du benzène l'huile qui se sépare, on lave successivement avec de l'acide chlorhydrique à 10%, de l'eau, et une solution de bicarbonate de sodium à 5%, on sèche sur du chlorure de calcium, on filtre et on élimine le solvant. L'huile résiduelle par traitement avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole donne 8,3 g (75,4%) de produit solide ayant un point de fusion de 112-114°C.

Le tableau III donne une liste d'autres arylamides ainsi préparées.

TABLEAU III

15	Arylamide	F °C
20		107-108°
25		171-172°
30		113-114°
35		136-137°
40		207-208°

Arylamides

TABLEAU III (suite)

F °C

5		96-98°
10		99-100°
15		132-133°
20		103-104°

EXEMPLE 5

25 Les S-aryl-arylamides, tels que le N-[4-(phénylthio)-3-chloro-phényl]-cyclopropane-carboxamide, peuvent être préparés selon la variante suivante :

Préparation du N-[4-(phénylthio)-3-chlorophényl]-cyclopropane-carboxamide.

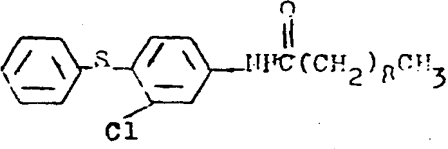
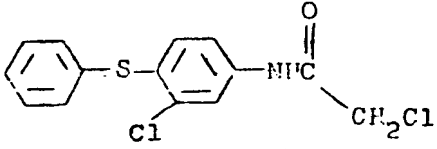
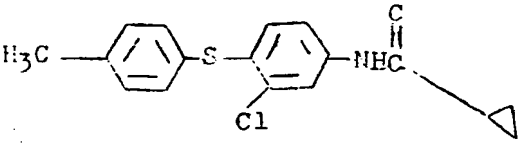
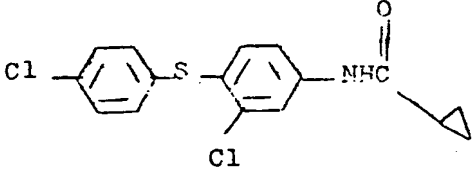
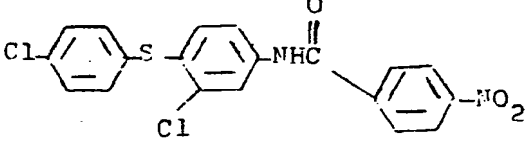
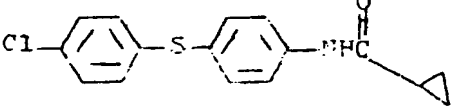
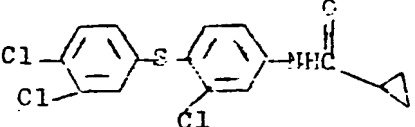
30 A une solution agitée de 12 g de 4-phénylthio-3-chloro-aniline et de 6 g de triéthylamine dans 150 ml de benzène, on ajoute 6 g de chlorure d'acide cyclopropane-carboxylique dans 50 ml de benzène. On porte le mélange à reflux pendant deux heures et on le laisse refroidir ensuite à la température

35 ambiante. On ajoute au mélange 200 ml d'eau et 200 ml d'éther de pétrole et on agit le tout pendant quelques minutes. On récupère le solide obtenu, on le lave avec de l'eau puis on le sèche. On obtient 11,6 g (rdt : 74,5%) du produit qui a un point de fusion de 154-155°C.

40 Des arylamides qui peuvent être préparés selon cette

méthode sont représentés dans le tableau IV suivant.

TABLEAU IV

	Arylamide	F (°C)
5		60-62°
10		113-114°
15		154-155°
20		181-182°
25		211-212°
30		181-182°
35		127-128°

EXEMPLE 6

Dans cet exemple est décrite la préparation de l'iso-40 cyanate de 4-(p-chloro-phényl-thio)-3-chloro-phényle.

A une solution agitée de 40 g de phosgène dans 400 ml de toluène, on ajoute, goutte à goutte, à 20-30°C, une solution de 67,5 g de 4-(p-chloro-phénylthio)-3-chloro-aniline dans 300 ml de toluène. Il y a immédiatement précipitation d'un solide. On chauffe le mélange avec précaution, tout en agitant, à 95°C pendant 1 h et on le porte enfin à reflux pendant 2 h. On élimine le toluène par distillation. On extrait l'huile résiduaire avec 600 ml d'hexane bouillant en trois parties. En refroidissant, la solution hexanique fournit 57 g (rdt : 72,5%) du produit, qui a un point de fusion de 75-77°C.

On peut préparer d'autres isocyanates selon la même méthode et on peut remplacer le toluène par d'autres solvants tels que le dioxanne, l'acétate d'éthyle, etc...

EXEMPLE 7

Certains S-aryl-arylamides parmi ceux qui ont été préparés dans les exemples précédents ont été soumis à des essais permettant de déterminer leur activité herbicide.

On a effectué des essais pour herbicides de post-émergence de la manière suivante : on a vaporisé les produits sous la forme de solutions aqueuses ou de suspensions aqueuses à très fines particules sur les plantes qui étaient au premier ou au deuxième stade de croissance pour les feuilles. Les vaporisateurs étaient tels qu'ils fournissaient un certain volume de liquide et la quantité calculée de principe actif qui donnerait une quantité (dose) correspondante aux valeurs indiquées (à la volée, kg/ha) était dissoute ou mise en suspension.

On a maintenu les plantes dans une serre chaude pendant 7 à 14 jours avant de vaporiser les herbicides.

Pour évaluer les résultats on a utilisé le système de numérotation 0-10. L'échelle 0-10 est définie de la manière suivante :

- 0 : pas de dégât
- 1-3 : léger dégât
- 4 à 6: dégât moyen, des plantes peuvent mourir
- 7-9 : dégât important, des plantes mourront vraisemblablement
- 10 : toutes les plantes sont mortes.

Les résultats des essais sont donnés dans le tableau V.

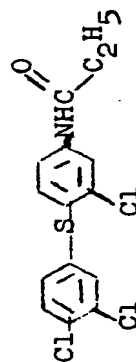
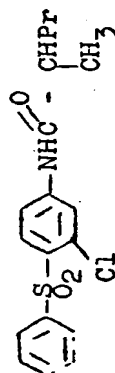
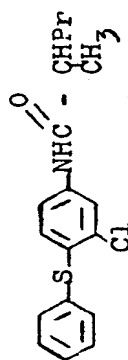
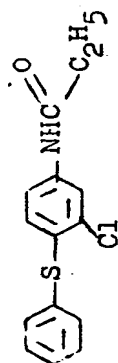
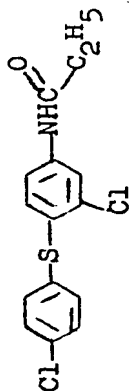
71 14862

22

2135740

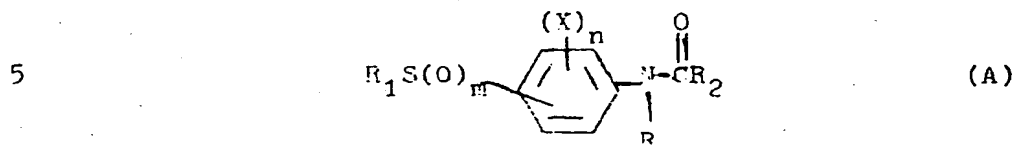
TABLEAU V

	Quantité (kg/ha)	Volubilis	Houlque	Moutarde	Blé	Avoine	Grains de soja
1							
2	5,65	10	10	10	4	6	5
3	1,41	10	10	10	0	1	2
4	0,71	10	10	10	0	1	0
5							
6							
7							
8	5,65	10	10	10	9	6	6
9	0,71	10	10	10	5	5	6
10							
11							
12							
13	5,65	10	9	10	10	3	8
14	0,71	10	9	10	2	0	6
15							
16							
17	5,65	10	10	10	2	3	6
18	0,71	2	9	9	2	1	3
19							
20							
21	11,3	10	10	10	9	9	8
22							
23							



REVENDICATIONS

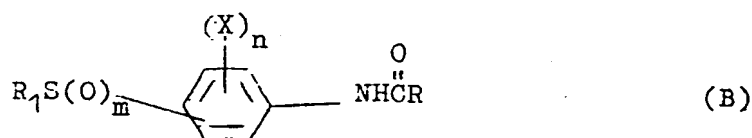
1. Composés répondant à la formule A



dans laquelle

- R_1 représente un radical aryle contenant de 6 à 20
 10 atomes de carbone et ne portant pas de substituant
 ou un radical aryle contenant de 6 à 14 atomes de
 carbone et portant des substituants,
- X représente un halogène, un radical alkyle contenant
 de 1 à 6 atomes de carbone, un radical alcoxy con-
 15 tenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical mono-
 halogéno-alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbo-
 ne, un radical polyhalogéno-alkyle contenant de 1
 à 6 atomes de carbone, un groupe amino, un radical
 monoalkylamino contenant de 1 à 6 atomes de car-
 20 bone, un radical dialkylamino contenant de 2 à 8
 atomes de carbone, un groupe nitro ou un groupe
 cyano (lorsqu'il y a plusieurs X ils sont identi-
 ques ou différents),
- n est égal à zéro ou désigne un entier de 1 à 4,
 25 m est égal à zéro ou désigne un entier égal à 1 ou
 à 2,
- R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle
 contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical
 alcényle contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou
 30 un radical alcoxy contenant de 1 à 6 atomes de
 carbone, et
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical hydro-
 carbyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone et
 ne portant pas de substituant ou un radical hydro-
 35 carbyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone et
 portant des substituants, lesquels sont pris dans
 l'ensemble comprenant les atomes d'halogène, le
 groupe hydroxy, les radicaux alcoxy et les radi-
 caux thioalkyles.

2.- Composés répondant à la formule B

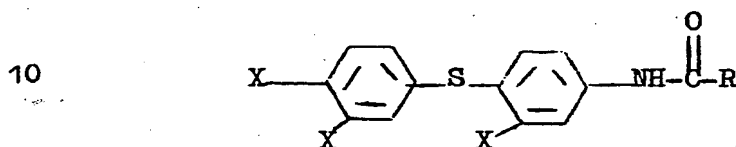


dans laquelle

- 5 R_1 représente un radical aryle contenant de 6 à 10 atomes de carbone et ne portant pas de substituant, un noyau hétérocyclique pentagonal ou hexagonal contenant de 1 à 3 atomes d'azote ou un radical aryle contenant de 6 à 14 atomes de carbone et portant des substituants, lesquels sont pris dans l'ensemble comprenant les halogènes, les radicaux alkyles contenant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcoxy contenant de 1 à 6 atomes de carbone, le groupe cyano, le
- 10 groupe nitro, le groupe amino, les radicaux monoalkylamino contenant de 1 à 6 atomes de carbone, les radicaux dialkylamino contenant de 2 à 8 atomes de carbone, les radicaux alkylamido contenant de 2 à 8 atomes de carbone, les radicaux alcényles contenant de 2 à 4 atomes de carbone, les radicaux monohalogénoalcényles contenant de 2 à 4 atomes de carbone, les radicaux polyhalogénoalcényles contenant de 2 à 4 atomes de carbone, les radicaux aryloxy, les radicaux thioalkyles, les radicaux thioaryles et les radicaux dialkyl-
- 15 sulfamoyles,
- 20 X représente un atome d'halogène, un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical alcoxy contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical monohalogénoalkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical polyhalogénoalkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical monoalkylamino contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical dialkylamino contenant de 2 à
- 25 8 atomes de carbone, un groupe nitro ou un groupe cyano,
- 30
- 35

- n est égal à zéro ou à 1,
 m est égal à 0, à 1 ou à 2 et
 R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle
 contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical
 alcényle contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou
 un radical alcoxy contenant de 1 à 6 atomes de
 carbone.

3.- Composés répondant à la formule suivante :

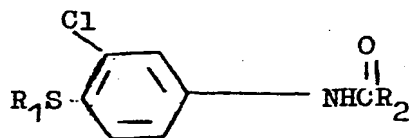


dans laquelle

chacun des X représente, indépendamment l'un de l'autre, un
 atome d'hydrogène, de chlore ou de brome ou un
 groupe méthyle, et

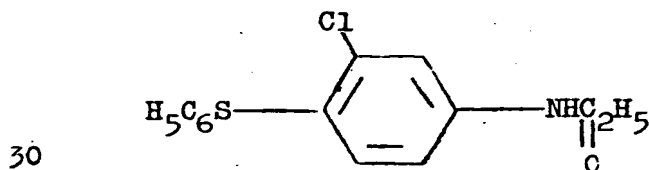
R représente un radical alkyle contenant de 1 à 5
 atomes de carbone, un radical chloro-alkyle contenant
 de 1 à 5 atomes de carbone, un radical cyclo-
 propyle ou un radical méthacryle.

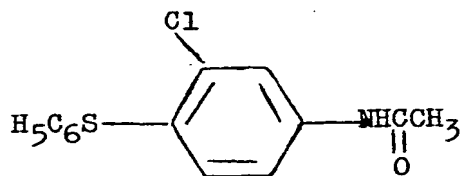
4.- Composés répondant à la formule suivante



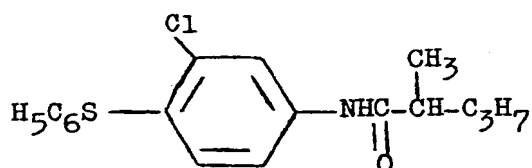
dans laquelle R₁ et R₂ désignent chacun, indépendamment l'un
 de l'autre, un radical phényle ou un radical phényle subs-
 titué.

5.- Composé pris dans l'ensemble comprenant ceux
 qui répondent aux formules suivantes :



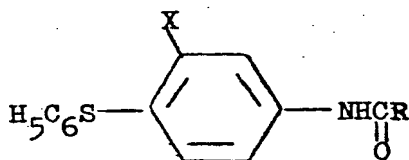


5



6.- Composés répondant à la formule

10



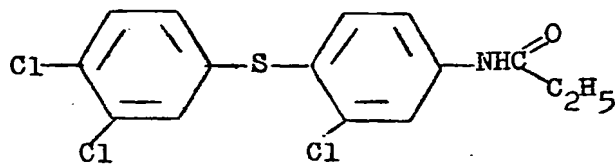
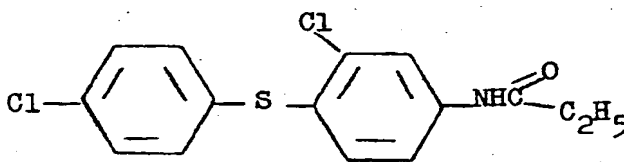
dans laquelle

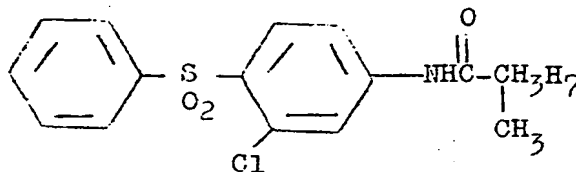
X représente un atome d'hydrogène ou de chlore et
R représente un radical éthylique ou un radical méthyl-
butyle.

15

7.- Composé pris dans l'ensemble comprenant ceux
qui répondent aux formules suivantes :

20





5 8.- Procédé de lutte contre le développement de la végétation indésirable, procédé caractérisé en ce qu'on traite ladite végétation par une composition renfermant un composé selon l'une des revendications 1 et 2, en une quantité suffisante pour causer de graves dommages à la
10 végétation en question.

9.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise un produit renfermant un composé dont la formule est la suivante



dans laquelle R_1 représente un radical aryle contenant de 6 à 10 atomes de carbone et ne portant pas de substituant ou un radical aryle contenant de 6 à 10 atomes de carbone et portant un ou des substituants.

20 10.- Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce qu'on utilise un produit renfermant un support qui est un produit siliceux en particules.

11.- Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce qu'on utilise un produit renfermant,
25 comme support, de la kaolinite, un silicate synthétique ou des mélanges de tels supports.

12.- Produit herbicide, caractérisé en ce qu'il contient un composé selon l'une des revendications 1 et 2 et un véhicule.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.